BEITRÄGE ZUR KENNTNISS DES NAPHTOCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER UNIVERSITÄT MARBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD TAYLER PLIMPTON

AUS LONDON.

MARBURG

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH).

1880.

Herrn

Professor Dr. Theodor Zincke

in dankbarer Verehrung

gewidmet vom

Verfasser.

Zu den interessantesten Körpern, welche uns die organische Chemie kennen gelehrt hat, gehören die Chinone. Dieselben sind schon mehrfach von verschiedenen Chemikern untersucht worden, ohne dass es hat gelingen wollen, ihre Constitution mit vollständiger Sicherheit festzustellen. Der erste Repräsentant dieser Classe, das gewöhnliche Chinon oder Benzochinon, wurde 1838 von Woskressensky[1]) unter den Producten der trockenen Destillation von chinasauren Salzen aufgefunden und von ihm Chinoyl genannt, welchen Namen Berzelius durch Chinon ersetzte.

Woskressensky gab dem Körper die Formel C_3HO (C=6), die Wöhler[2]), der zunächst den Körper studirte, in $C^{25}H^8O^8$ (C=6) umwandelte.

Wöhler nahm auch die von Berzelius vorgeschlagene Bezeichnung »Chinon« an.

Durch Destillation von Chinasäure und durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinon erhielt Wöhler das Hydrochinon, für welches er die Formel $C^{25}H^{12}O^8$ vorschlug; er zeigte zugleich, dass wenn man dem Chinon weniger Wasserstoff zuführt, das schöne Chinhydron (grünes Hydrochinon) $C^{25}H^{10}O^8$ entsteht, welches auch umgekehrt aus dem Hydrochinon durch vorsichtige Oxydation sich bildet.

---

1) Ann. 27. 268.
2) Ann. 51. 148.

Die Richtigheit der von Woskressensky für Chinon gegebenen Formel wurde aber von Laurent[1]) und später auch von Wöhler[2]) erkannt und letzterer zeigte, dass die Molekularformel des Chinons durch $C^6H^4O^2$ (C = 12) ausgedrückt werden muss, welche Formel in neuerer Zeit durch eine Dampfdichtebestimmung von A. W. Hofmann als richtig bewiesen worden ist.

Von den Derivaten wurden namentlich die Chlorsubstitutionsderivate ziemlich eingehend untersucht und zwar nach der Entdeckung des Trichlorchinons durch Woskressensky[3]) und des Chloranils durch Erdmann[4]), von Hofmann[5]), Städeler[6]), Hesse[7]) und Anderen.

Ueber die Constitution des Chinons wurde längere Zeit keine genügende Theorie aufgestellt. Man betrachtete es meistens als eine aldehydartige Substanz, dachte sich also den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden.

Gerhardt (Lehrbuch) nimmt an, dass es wahrscheinlich das Hydrür $C^6H^2O^2H^2$ der zweiwerthigen Gruppe $C^6H^2O^2$ sei, und dass der entsprechenden noch unbekannten zweibasischen Säure die Formel $C^6H^4O^4$ zukomme.

Limprecht (Lehrbuch) folgt der von Strecker[8]) ausgesprochenen Ansicht und nimmt im Chinon den zweiwerthigen Rest C^6H^4O an und stellt folgende Formel auf

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^6H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \underbrace{C^6H^4O\,.\,O} \qquad \left.\begin{matrix} C^6H^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Hydrochinon. Chinon. Unbekannte Chinonsäure

1) Compte de Chimie 1849. 190.
2) Ann. 59. 294.
3) Journal pr. Ch. 18. 419.
4) J. pr. Ch. 23. 273.
5) Ann. 52. 55.
6) Ann. 69. 300.
7) Ann. 114. 299.
8) Ann. 107. 232.

Eine ähnliche Ansicht ist in der neuesten Zeit von Hesse[1]) geäussert worden.

Andererseits stellt Kekulé[2]) in seiner Abhandlung über die aromatischen Kohlenwasserstoffe das Chinon als ein Derivat der offenen Benzolkette hin

$$CO = CH - CH = CH - CH = CO.$$

Die angeführten Ansichten wurden durch die von Graebe[3]) aufgestellte Hypothese verdrängt.

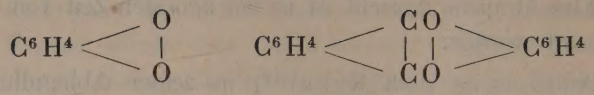
Das Chinon ist nach derselben ein Dioxybenzol, in welchem die Sauerstoffatome einerseits mit einander verkettet andererseits mit Kohlenstoff verbunden sind, also die Gruppe $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$ bilden. Wird Chinon mit reducirenden Mitteln behandelt, so werden die beiden Sauerstoffatome unter Addition von zwei Wasserstoffatomen auseinander gesprengt, wodurch Hydrochinon entsteht. Wären die Sauerstoffatome gänzlich an Kohlenstoff gebunden, wie dies in den Aldehyden und Ketonen der Fall ist, so mussten auf jedes Sauerstoffatom zwei Atome Wasserstoff eintreten, wie bei der Entstehung von Isopropyl-Alkohol aus Aceton

$$\begin{matrix} CH_3 - \\ CH_3 - \end{matrix} CO + H^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH_3 \end{matrix} > \overset{H}{C}OH$$

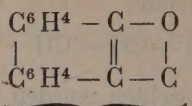
Graebe übertrug später seine Hypothese vom Benzochinon auch auf die anderen inzwischen bekannt gewordenen Chinone: z. B. auf Phenanthren- und Anthra-Chinon, welchen er folgende Formeln gab:

---

1) Ann. 200. 232.
2) Ann. 137. 129.
3) Ann. 146. 1.



Chinon. Anthrachinon.



Phenanthrenchinon.

Er behauptete ferner, dass in den Chinonen die Sauerstoffatome immer an zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome gelagert seien, mit andern Worten, dass die Chinone der Ortho-Reihe angehörten.

Diese Ansichten fanden viele Jahre hindurch allgemeine Anerkennung, bis Fittig[1]) gegen dieselben auftrat und für das Anthrachinon die Structurformel

$$C^6H^4 \begin{matrix} - CO - \\ - CO - \end{matrix} C^6H^4$$

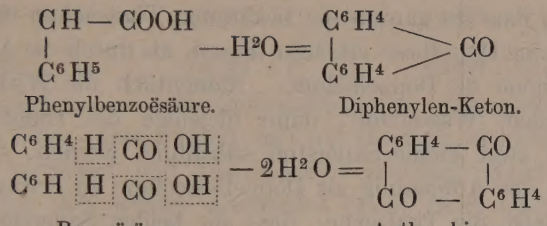
aufstellte. Die gleiche Ansicht hatte Zincke[2]) einige Tage zuvor ausgesprochen.

Kekulé[3]) und Franchimont hatten nämlich gezeigt, dass bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Calcium Anthrachinon entsteht, welche Thatsache die genannten Autoren zu der Ansicht hinführte, dass die Sauerstoffatome des Chinons mit den mittleren Kohlenstoffatomen verbunden seien.

Fittig fand nun, dass wenn Diphenylen-Keton mit Kali erhitzt wird, Phenylbenzoësäure gebildet wird und dass umgekehrt das Calciumsalz der zuletzt genannten Säure mit Aetzkalk destillirt Diphenylen-Keton lieferte — ein Vorgang, welcher dem Entstehen des Anthrachinons aus Benzoësäure entspricht:

---

1) Ber. VI. 168.
2) Ber. VI. 137.
3) Ber. V. 90.



Weiter hatten Graebe und Liebermann bewiesen, dass Anthrachinon mit Kali erhitzt, Benzoësäure liefert, gerade so, wie aus Diphenylen-Keton unter ähnlichen Bedingungen Phenylbenzoësäure entsteht.

Auf diese Thatsachen gestützt, erklärte Fittig Anthrachinon als ein Doppelketon und schloss, dass bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine zum Zusammenhalt des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben würde.

Das Verhalten der Chinone zeigt indessen, dass dieselben nicht sämmtlich in derselben Weise zusammengesetzt sein können.

Anthrachinon wird z. B. durch Behandlung mit schwefliger Säure nicht verändert und durch Jodwasserstoff sofort zu Anthracen reducirt, während die anderen Chinone meistens durch dieselben Reagentien leicht in Hydrochinon umgewandelt werden. Ferner vermögen Anthra-, Chryso-, Pyren-Chinon und das Chinon von Zincke und Breuer Verbindungen mit doppeltschwefligsauren Salzen der Alkalimetalle zu geben, während Benzo- und Naphto-Chinon dies nicht thun.

Obwohl Graebe[1]) die Ansicht Fittig's theilte, dass die Entstehung des Anthrachinons bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Calcium mit Hülfe der von Zincke und Fittig angegebenen Formel leichter zu erklären sei, so meinte

1) Ann. 167. 163.

er doch, dass im ganzen die bekannten Thatsachen sich besser durch seine Hypothese erklären liessen, als durch die Auffassung der Chinone als Doppelketone. Namentlich die Wirkung von nascirendem Wasserstoff, dann diejenige des Chlors, durch welchen zwei Atome Sauerstoff substituirt werden, statt vier wie bei der Auffassung als Doppel-Acetone zu erwarten wäre und zuletzt die Thatsache, dass die beiden Sauerstoff-Atome bei der Behandlung mit Zinkstaub durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden können, sprachen für Graebe's Hypothese.

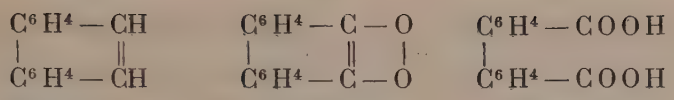
In einer späteren Abhandlung[1]) über das Chrysochinon giebt Graebe indessen zu, dass die von Zincke und Fittig vorgeschlagene Formel des Anthrachinons die wahrscheinlichere sei.

Chrysochinon, Phenanthrenchinon, Benzochinon und Naphtochinon betrachtet er als zu einer Classe gehörend und nimmt das Vorhandensein der Gruppe $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$ in denselben an.

Fittig und Siepermann[2]) führen bezüglich der Untersuchung des aus Mesitylen erhaltenen Chinons weiter an, dass das dem Naphto- und dem Benzochinon sehr ähnliche Phenanthrenchinon, nicht die von Graebe gegebene Zusammensetzung besitzen könne und zwar aus folgendem Grunde: Phenanthren wird nämlich durch Oxydation zuerst in das Chinon verwandelt, dann in Diphensäure und es ist undenkbar, dass während im ersten Stadium des Processes zwei Sauerstoffatome nicht im Stande sind, die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome aufzuheben, doch in Gegenwart eines dritten Atomes Sauerstoff die durch doppelte Bindung miteinander verknüpften Atome auseinander gesprengt werden sollten.

---

1) Ber. VII. 782.
2) Ann. 180. 23.



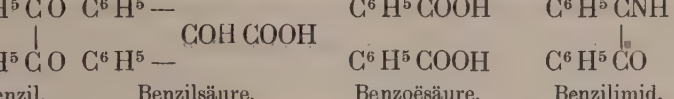
Phenanthren. Phenanthrenchinon. Diphensäure.

Dass Phenanthrenchinon sich mit zweifach schwefligsaurem Natrium verbindet und aus dieser Verbindung durch Zusatz von Säuren sich wieder abscheiden lässt, führt zu der Auffassung desselben als Doppelketon.

Weiter, dass in Gegenwart eines so starken Reductionsmittels, wie es die schweflige Säure ist, die auseinander gesprengten Sauerstoffatome sich wieder verbinden könnten, halten die Verfasser für sehr unwahrscheinlich.

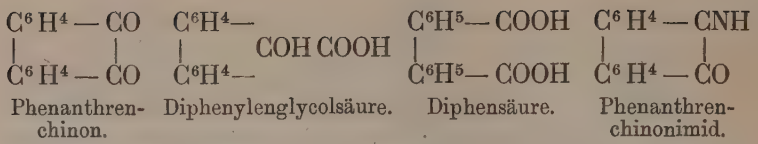
Endlich ist nach Fittig noch hervorzuheben, dass die Chinone der Benzolkohlenwasserstoffe dem Phenanthrenchinon in ihrem Verhalten so ähnlich sind, dass sie ebenfalls als Doppelketone betrachtet werden müssen.

Phenanthrenchinon ist auch in der neueren Zeit von Anschütz[1]) und Schultz untersucht worden, welche ebenfalls geneigt sind, dasselbe als ein Doppelketon aufzufassen und zwar wegen seines Verhaltens zu wässerigen und alkoholischen Lösungen von Natron und zu alkoholischer Ammoniaksolution. Baeyer und Friedländer[2]) hatten angegeben, dass Phenanthrenchinon durch Natronlauge in Diphenylenglycolsäure verwandelt würde; nach Anschütz und Schultz entsteht dabei Diphenylenketon. Mit alkoholischem Natron behandelt liefert Phenanthrenchinon Diphensäure und mit alkoholischem Ammoniak entsteht eine Imid-Verbindung $C^{14}H^9NO$. Anschütz und Schultz halten dafür, dass dieses Verhalten für die von Baeyer hervorgehobene Analogie zwischen Benzil und Phenanthren-Chinon spreche.



Benzil. Benzilsäure. Benzoësäure. Benzilimid.

1) Ann. 196. 32.
2) Ber. 10. 126. 534.

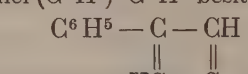


Phenanthrenchinon. Diphenylenglycolsäure. Diphensäure. Phenanthrenchinonimid.

Durch Behandlung von Styrolenalkohol oder von Phenylacetaldehyd mit verdünnter Schwefelsäure haben Zincke und Breuer[1]) einen Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{12}$ erhalten, welcher durch Oxydation ein gut charakterisirtes Chinon $C^{16}H^{10}O^2$ liefert.

Gleich dem Phenanthrenchinon giebt dieses eine Verbindung mit doppeltschwefligsauren Salzen und liefert bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak ein Imid von der Formel $C^{16}H^9(OH)\begin{cases}O\\N\end{cases}H$, welches dem Anscheine nach als ein Oxychinon-Derivat anzusehen ist.

Die Constitution dieses Chinons ist noch nicht ganz klar gestellt, es ist aber wahrscheinlich, dass der erwähnte Kohlenwasserstoff die Formel $(C^6H^5)^2C^4H^2$ besitzt, welche sich wohl in



auflösen lässt, sowie dass die Sauerstoffatome des Chinons in der Gruppe C^4H^2 sich befinden.

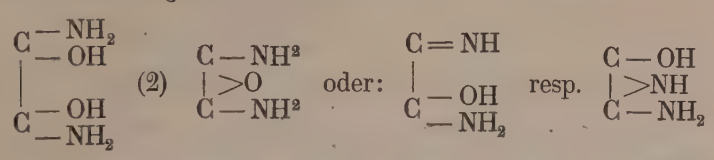
Das Chinon polymerisirt sich äusserst leicht und hat auch Neigung in das Oxychinon überzugehen.

Auf die Wichtigkeit des Studiums der Ammoniak- und Aminderivate der Chinone mit Rücksicht auf ihre Constitution wurde von Schultz[2]) hingewiesen, der eine Untersuchung über die Chinonamine angefangen hat, ebenso von Zincke, der in einer Anmerkung zu der schon erwähnten, in Gemeinschaft mit Breuer abgefassten Abhandlung über das Chinon $C^{10}H^{16}O^2$,

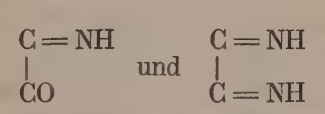
1) Ber. XI. 1403. 1995.
2) Ber. X. 1791.

ausführlich zeigte, wie der Theorie gemäss, die Ammoniak- oder Aminderivate der Chinone verschieden sein müssten, je nachdem man sich die letzteren als Doppelketone oder nach der Graebe'schen Ansicht zusammengesetzt denkt.

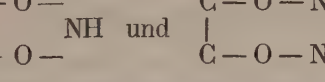
Enthalten die Chinone zwei Carbonyl-Gruppen, so ist eine Addition mit oder ohne späteren Austritt von Wasser zu erwarten nach folgender Formel



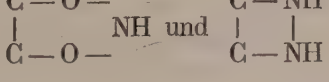
Findet aber Austritt von Wasser statt, so können folgende Körper entstehen



Haben die Chinone andererseits die von Graebe angegebene Constitution, so könnte unter Abspaltung von H^2 eine Aneinanderlagerung erfolgen



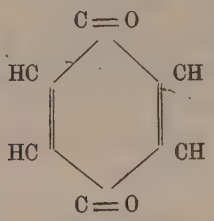
oder es könnte sich unter Abspaltung von Wasser und Austausch von Sauerstoff gegen NH die Gruppe

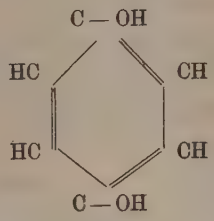


bilden.

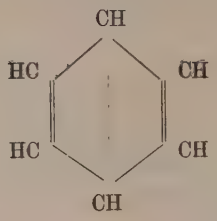
Bei diesen Betrachtungen über die Chinone ist weiter zu berücksichtigen, dass, seitdem die einfacheren Chinone als Paraderivate erkannt worden, die Annahme von zwei COgruppen dazu führt, in denselben nicht mehr den eigentlichen Benzolring anzunehmen und dass der Uebergang in Hydrochinone, welche

man als einfache Benzolabkömmlinge ansieht, in complicirterer Weise gedacht werden muss, wie dies aus den folgenden Formeln ersichtlich ist.





Man müsste sonst die schon früher vorgeschlagene Benzolformel



adoptiren. Es würde indessen zu weit führen, an dieser Stelle auf die Zulässigkeit jener Formel einzugehen.

Ich habe nun das dem Benzochinon so ähnliche Naphtochinon in der von Zincke angedeuteten Richtung untersucht und sein Verhalten gegen Ammoniak und einige Amine studirt.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass Naphtochinon sich von Phenanthren- und Anthrachinon, auch von dem von Zincke und Breuer entdeckten Chinon wesentlich unterscheidet. Auch dem Benzochinon ist es nicht ganz analog. Ich fand nämlich, dass das Naphtochinon mit primären Monaminen in alkoholischer Lösung Verbindungen giebt, welche durch Aneinanderlagerung von einem Molekül des Chinons mit einem Molekül des Amines unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstehen.

Die Methylamin-, Aethylamin-, Anilin- und Para-Toluidin-Verbindungen lassen sich sämmtlich durch die Formel $C^{10}H^6O^2NR^1$ ausdrücken, welche folgendermassen aufgelöst werden kann:

(1). $C^{10}H^6\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}NR^1.$

(2). $C^{10}H^5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\NR^1.\end{matrix}\right.$

(3). $C^{10}H^5(NR^1H)O^2.$

Dem Anscheine nach ist von diesen beiden Formeln die erstere die Richtige. Eine Verbindung von der Constitution 2 sollte mit Essigsäure-Anhydrid behandelt ein Acetyl-Derivat liefern, und es stände zu erwarten, dass bei der Zersetzung derselben mit Chlorwasserstoff als Spaltungs-Product ein Oxynaphtochinon auftreten würde. Dies ist aber nicht der Fall, auch bildet die Verbindung kein Acetyl-Derivat.

Die dritte Formel ist wenig wahrscheinlich, sie setzt voraus, dass der Stickstoff sich direct mit dem Kohlenstoff des Kerns verbinden könne. Die Bildung würde also nach der allgemeinen Gleichung

$$2\,C^{10}H^6O^2 + C^6H^7N = C^{10}H^6\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}NC^6H^5 + C^{10}H^8O^2.$$

Insofern die Verbindungen die Stickstoffgruppen mit den Sauerstoffatomen des Chinons verbunden enthalten, sind sie dem Chinonanilid von A. W. Hofmann anolog, welchem Wichelhaus die Structur-Formel

$$C^6H^4\begin{matrix}ONC^6H^5H\\ONC^6H^5H\end{matrix}$$

gegeben hat. Nur mit Naphtochinon verbindet sich ein einziges Molekül der Amine, mit Benzochinon aber unter ähnlichen Bedingungen zwei.

Es lag der Gedanke nahe, dass vielleicht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin die Anilin-Verbindung des Naphto-

chinons, unter Aufnahme eines zweiten Moleküls Anilin, einen dem Benzochinon-Derivat entsprechenden Körper von der Formel $C^{10}H^6\begin{matrix}O\,N\,C^6H^5\,H\\O\,N\,C^6H^5\,H\end{matrix}$ liefern würde. Die Darstellung eines solchen wollte mir indessen nicht gelingen.

Es wurden ferner einige Versuche mit secundären Aminen angestellt. Hierbei muss die Reaction etwas anders verlaufen, und zwar wäre es zu erwarten, dass Körper von der folgenden Zusammensetzung sich bilden würden:

$$C^{10}H^6\begin{matrix}-O-N\,R^2\\-O-N\,R^2\end{matrix}$$

Dies ist aber nicht der Fall.

Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtochinon oder Hydronaphtochinon entsteht eine schöne rothe Verbindung, welche scheinbar die Formel $C^{10}H^5\left(N(CH^3)^2\right)O^2$ besitzt, in welcher also der Stickstoff-Rest an Kohlenstoff gebunden ist.

Diphenylamin reagirt nicht mit Naphtochinon in alkoholischer Lösung, wohl aber in Gegenwart von Chlorwasserstoff, es bildet sich ein violetter Körper. Gewöhnliches Chinon giebt ebenfalls eine ähnliche Substanz, deren Farbe mehr blau ist. Anfangs hielt ich dafür, dass hierbei ein Chlorsubstitutions-Derivat gebildet worden sei, welches später mit dem Amin weiter reagirt hätte unter Bildung z. B. eines Körpers $C^{10}H^5\left(N\,(C^6H^5)^2\right)O^2$. (Diese Formel verlangt etwas zu wenig Wasserstoff.) Es ist aber auch möglich, dass eine Condensation stattfindet, eine Ansicht, welche durch die Thatsachen gestützt wird, dass andere Säuren ebenfalls im Stande sind, die Bildung des violetten Körpers zu veranlassen.

Die Analysen zeigten, dass der Körper nur einen Stickstoffrest enthält.

Mit Acetyl-Anhydrid giebt er, wie es scheint, ein Monacetyl-Derivat. Während ich noch mit der Untersuchung dieser

Verbindung beschäftigt war, erfuhr ich aus der Abhandlung von Ph. Greiff[1]), dass Körper, die wahrscheinlich ähnlich sind, durch Wirkung von Chlorchinonen auf die Amine in Gegenwart von Chlorzink dargestellt worden waren und schon in der Technik als Patent-Farbstoffe Eingang gefunden hatten.

Tertiäre Amine scheinen ohne Wirkung auf Naphtochinon zu sein, auch in Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Bevor ich zu einer Beschreibung der erhaltenen Verbindungen übergehe, will ich einiges über die Darstellung von Naphtochinon sagen.

Darstellung von Naphtochinon.

Die Bereitung dieser Substanz in ziemlich grosser Menge nimmt viel Zeit in Anspruch.

Es wurden drei Methoden angewendet, nämlich diejenige von Groves, von Liebermann und eine der Methode Nietzki's zur Darstellung des Benzochinons nachgebildete, die in der neuesten Zeit von Nölting[2]) veröffentlicht worden ist.

Die Methode von Groves[3]) besteht darin, dass eine Lösung von Naphtalin in Eisessig mit Chromsäure, die in derselben Flüssigkeit gelöst ist, oxydirt wird.

Trotz der dabei sich ergebenden geringen Ausbeute ziehe ich diese Methode den anderen vor. Bei einigen Versuchen erwies sich das folgende Verfahren als vortheilhaft.

Naphtalin wurde in einzelnen Portionen von je 5 Grm. in je 30 Grm. Eisessig unter Erwärmung gelöst, sodann wurden in jeden der Kolben nach und nach 15 Grm. Chromsäure eingetragen, und die Flüssigkeit erhitzt, sodass die Reaction immer eine sehr lebhafte war. Nachdem die ganze Menge der Chrom-

1) Ber. XII. 1610.
2) Ber. XII. 2305.
3) Chem. Soc. Journal [2] XI. 209.

säure hinzugefügt worden ist, kocht man noch einige Minuten und fällt sodann mit Wasser aus.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasserdämpfen destillirt und ein- oder zweimal aus Ligroïn umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt zwischen 15 und 20 % des angewandten Naphtalins. Es ist von Wichtigkeit, dass die Portionen Naphtalin klein sind, und zwar je kleiner, desto besser. Bei Anwendung von Portionen von 2 Grm. Naphtalin wurden aus 42 Grm. Naphtalin mit der ersten Krystallisation 8 Grm. Naphtochinon gewonnen.

Liebermann[1]) hat gezeigt, dass bei der Oxydation von salzsaurem Diamido-Naphtalin oder von Amido-Naphtol mittelst einer 1 procentigen Lösung von Chromsäure Naphtochinon in reichlicher Menge entsteht.

Ich benutzte diese Methode unter Anwendung von Amido-Naphtol. Naphtylamin wurde durch viertägiges Kochen mit Eisessig in Amidoacetnaphtalid verwandelt, dieses nitrirt und durch Kochen mit Kalilauge in ein Gemenge der isomeren α- und β-Nitronaphtole mit den Schmelzpunkten 164° und 128° verwandelt.

Von diesen liefert nur das bei 164° schmelzende α-Derivat Naphtochinon und die Trennung des letzteren von dem β-Derivat durch kochendes Wasser ist sehr zeitraubend.

Das α-Nitronaphtol wurde sodann mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Zink ausgefällt und das Filtrat mit Chromsäure oxydirt. Ein Versuch mit kleinen Quantitäten gab ein günstiges Resultat, dagegen wurde bei einem zweiten Versuche mit grösseren Substanzmengen ein brauner chromhaltiger Niederschlag enthalten, welcher nur wenig Naphtochinon enthielt.

Endlich versuchte ich Naphtochinon durch Oxydation von Naphtylamin mit chromsaurer Mischung in der Kälte darzustellen.

Die Materialien wurden in dem Molekularverhältnisse angewandt, welche Nietzki[2]) zur Bereitung des Chinons aus

1) Annalen 183, 248.
2) Ber. 11, 1102.

Anilin als günstig gefunden hat. Der Versuch wurde in der Kälte angestellt.

Beim Ausschütteln mit Aether wurde aus der Flüssigkeit nur eine sehr geringe Menge Naphtochinon erhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Flüssigkeit während der Reaction auf dem Wasserbad erhitzt. Das erhaltene Product war ein dunkelrother Körper, wahrscheinlich das sogenannte Naphtylaminroth. Der Körper enthielt aber kein Naphtochinon.

In der neuesten Zeit ist es Nölting[1]) gelungen, auf dem beschriebenen Wege Naphtochinon zu erhalten, ohne indessen die Bedingungen des Gelingens festzustellen.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Naphtochinon wurde daher nach Groves dargestellt, dasselbe schmilzt bei 125° C.

Hydronaphtochinon.

Zu einigen Versuchen wurde das Hydrochinon statt des Chinons verwendet. Groves hat dasselbe durch Kochen von Naphtochinon mit starker Jodwasserstoffsolution erhalten.

Das Naphtochinon lässt sich auch durch wässerige schwefelige Säure bei höherer Temperatur reduciren. Erhitzt man nämlich Naphtochinon mit einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefeliger Säure einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 140° — 150°, so bildet sich eine amorphe Substanz. Dieser Körper wird mit Wasser ausgekocht, bei Abkühlung des Auszuges krystallisiren farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 165—185° aus. (Naphtohydrochinon schmilzt bei 176°.)

Der Rückstand ist in Alkohol unlöslich. Die Ausbeute an Hydronaphtochinon ist indessen keine befriedigende.

---

1) Ber. XII. 2305.

Mit Zinn (durch Zink gefällt) und mässig concentrirter Salzsäure gekocht wird Naphtochinon zuerst dunkel, sodann löst es sich allmählig zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Filtrat setzt beim Stehen farblose Nadeln von Naphtohydrochinon, Schmelzpunkt 173°, ab.

Auf diesem Weg lässt sich der Körper sehr leicht darstellen; am vortheilhaftesten macht man den Versuch mit kleinen Portionen. Das Chinon wird der Mischung von kochender Salzsäure und Zinn allmählig zugesetzt, man kocht einige Minuten lang, filtrirt und behandelt dann den Rückstand nochmals mit Salzsäure.

Nach dem Umkrystallisiren liefert die Mutterlauge der weissen Krystalle beim Ausschütteln mit Aether eine geringe Quantität des Hydrochinons.

Verbindung von Naphtochinon mit Anilin.

Diesen Körper habe ich, weil er von allen Aminderivaten des Naphtochinons am leichtesten zu erhalten ist, eingehender untersucht wie die anderen und werde ich denselben desshalb zuerst abhandeln.

Darstellung.

Wird überschüssiges Anilin einer alkoholischen Lösung von Naphtochinon zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth, und nach einige Minuten währendem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaction beendigt.

Man fällt nun mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu und filtrirt. Der Niederschlag, welcher bei günstigem Verlaufe des Versuches aus kleinen rothen Nadeln besteht, wird in Alkohol gelöst, sodann mit etwas Thierkohle gekocht. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt der Körper in rothen Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystalliren aus Alkohol in ganz

reinem Zustande erhalten werden. Die Thierkohle dient dazu, kleine Quantitäten von dunkelgefärbten Nebenproducten zu entfernen.

Das farblose wässerige Filtrat setzt beim Stehen an der Luft nach und nach beträchtliche Mengen der rothen Nadeln ab.

So dargestellt, bildet das Naphtochinonanilid schön glänzende rothe Nadeln, die bei 190 - 191° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In heissem Alkohol, Benzol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht in kaltem Alkohol. Ligroïn löst nur sehr geringe Quantitäten davon auf.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz mit tief rother Farbe gelöst, Wasser fällt daraus den scheinbar unveränderten Körper. Alkoholisches Kali löst das Anilid mit schön violetter Farbe, die Lösung kann bis zur Trockene verdampft werden, ohne dass Zersetzung eintritt; es bleibt sodann eine braune Masse zurück, welche wenn sie wieder feucht wird, unter Absorption von Sauerstoff die ursprüngliche Farbe wieder annimmt und nach Wasserzusatz beim Stehen die rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 190° liefert.

Das Anilid und überhaupt sämmtliche Aminderivate des Naphtochinon lassen sich nur schwer verbrennen. Meistens hat es nur mit chromsaurem Blei gelingen wollen. Ich führe nachstehend die Resultate einiger Elementaranalysen an:

I. ·2044 grm. Substanz ergaben ·08625 grm. H^2O und ·5098 grm. CO^2

II. ·179 grm. Substanz ergaben ·0706 grm. H^2O und ·504 grm. CO^2

III. ·2835 grm. Substanz ergaben ·1205 grm. H^2O und ·79375 grm CO^2

IV. ·20825 grm. Substanz ergaben ·0955 grm. H^2O und ·59135 grm. CO^2

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C^{16}H^{11}NO^2$
C	68.01	76.75	76.35	77.44	77.10
N	4.68	4.38	4.71	5.09	4.41
H	—	—	—	5.75	5.62

Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt. ·291 grm. Substanz ergaben bei 740.5 mm. Bar. und 4 grad Temperatur 14 ccm. an feuchtem N. Die Analysen I und II wurden mit Kupferoxyd gemacht, das zweitemal aber im Sauerstoffstrom; III und IV wurden mit chromsaurem Blei verbrannt. Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel $C^{16}H^{11}NO^2$, welche 1 Mol. Naphtochinon und 1 Mol. Anilin minus zwei Atome Wasserstoff darstellt. Obige Formel kann in

I. $C^{10}H^6\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}NC^6H^5$

II. $C^{10}H^5(OH)\overset{O}{NC^6H^5}$ resp.

III. $C^{10}H^5(NHC^6H^5)O^2$ aufgelöst werden.

Der zweiten Formel entsprechend sollte mit Essigsäure-Anhydrid, wie schon erwähnt wurde, ein Acetyl-Derivat sich bereiten lassen; es wurden daher zwei Versuche mit Acetyl-Anhydrid angestellt. Bei mehrstündigem Erhitzen im zugeschmolznen Rohr auf 150–160° resp. 170° C blieben die rothen Nadeln unverändert. Mit Benzoesäure-Anhydrid im Reagensrohr erhitzt lieferte es ebenfalls keine Verbindung.

Ein Körper der Formel II sollte sich auch in Anilin und Oxynaphtochinon oder ein Derivat des Letzteren spalten lassen.

Das Anilid wurde deshalb mit starker Salzsäure auf 160°—170° erhitzt und völlig zersetzt. Die gebildete schwarze Substanz wurde abfiltrirt, das Filtrat verdampft und das Vorhandensein von Anilin darin nachgewiesen. Der schwarze Körper war dem durch Erhitzen von Naphtochinon mit Salzsäure auf dieselbe Temperatur erhaltenen sehr ähnlich und enthielt kein Oxynaphtochinon.

Bei einem zweiten Versuche wurde Naphtochinon-Anilid in alkoholischer Lösung mit starker Salzsäure gekocht bis alle Farbe verschwunden war, sodann wurde zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers blieb ein gelblicher Körper zurück, welcher kein Oxynaphtochinon war und beim Stehen den ursprünglichen rothen Körper wieder gab.

Der Rückstand der wässerigen Flüssigkeit enthielt Anilin.

Es bleibt nunmehr noch zu entscheiden zwischen den Formeln $C^{10}H^6O^2NC^6H^5$ und $C^{10}H^5(NC^6H^5H)O^2$; d. h. klarzulegen ob der Anilinrest in der That mit den Chinon-Sauerstoffatomen verbunden oder direct an Kohlenstoff gelagert ist. — Diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, ist mir noch nicht gelungen. Die Analogie dieses Körpers mit dem Chinonanilid Hofman's macht es aber sehr wahrscheinlich, dass die Formel $C^{10}H^6\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}NC^6H^5$ die richtige ist.

Es wäre zu erwarten, dass eine solche Verbindung sich mit schwefliger Säure in Hydronaphtochinon und Anilin spalten würde. Es wurden daher Versuche mit wässeriger schwefliger Säure bei 125°—130° und bei 150° angestellt, es trat schon bei niedriger Temperatur Zersetzung ein. Die von der unveränderten Substanz abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Verdampfen einen schwärzlichen Rückstand.

Beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft erschienen bald rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 190 – 2° auf der Oberfläche derselben.

Die einfachste Erklärung für diese Erscheinunng wäre die, dass Naphtohydrochinon und Anilin, als Spaltungsproducte aufgetreten seien und wieder durch Oxydation auf einander eingewirkt hätten. Um hierüber in's Klare zu kommen, wurde ein Versuch mit Naphtohydrochinon und Anilin in wässeriger Lösung angestellt. Beim Stehen an der Luft zeigten sich rothe Nadeln, welche alle Eigenschaften des Anilids hatten.

Bei einem zweiten Versuch wurde mit schwefliger Säure auf 130° erwärmt, sodann die Flüssigkeit filtrirt, mit Salzsäure gemischt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei Verdunstung des Aethers hinterblieben dunkle Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

Dieser Körper schien aber kein Naphtohydrochinon zu sein, denn mit Chromsäure oxydirt gab derselbe kein Naphtochinon. Der saure Rückstand mit Natronlauge neutralisirt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt lieferte Anilin.

Erhitzt man das Anilid auf höhere Temperatur (150°—155°) mit wässeriger schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohre, so wird die Reaction complicirter, man erhält dann eine schwärzliche Substanz und weisse Nadeln, welche sich an der Luft rasch oxydiren und dabei dunkel werden.

Der schwarze Körper enthält viele Kügelchen von geschmolzenem Schwefel. Alkohol extrahirt daraus einen Körper, welchen Wasser als einen schmutzig weissen Niederschlag wieder ausfällt.

Die von dem schwarzen Körper abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, wodurch eine schwarze Substanz erhalten wurde, die in Alkohol löslich war, aus welcher Lösung sie durch Wasser als schmutzig weisser Niederschlag präcipitirt wurde.

In alkoholischer Lösung wirkt schweflige Säure nicht so leicht ein; bei einem bei 130° angestellten Versuche wurden durch Ausfällung mit Wasser neben viel unzersetzter Substanz weisse Nadeln erhalten, die sich an der Luft rasch oxydirten. Die Flüssigkeit enthielt Anilin.

Wirkung von Salzsäure und Zink auf Naphtochinon-Anilid. Wird Naphtochinon-Anilid in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure gekocht, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein röthlichweisser Niederschlag aus, welcher sich rasch oxydirt und nach einiger Zeit wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Flüssigkeit, sobald sie sich entfärbt hatte, mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess der Aether eine röthliche Masse, welche bald wieder in einen rothen Körper überging (Schmelzpunkt 188°). Die ausgeschüttelte wässerige Lösung hinterliess beim Verdampfen einen Rückstand, der Anilin enthielt.

Durch Zinn und Salzsäure wird das Naphtochinon-Anilid ebenfalls unter Abspaltung von Anilin reducirt. Wegen Mangels an Material konnte ich nicht entscheiden, ob der hierbei entstehende weisse Körper ein einheitliches Reductions-Product des Naphtochinon-Anilids sei, oder ob er ein Gemisch von solchen darstellte.

Was die Bildungsweise der Anilin-Verbindung des Naphtochinons anbetrifft, so sieht man, dass die Bildung eines Körpers von der Formel $C^{16}H^{11}NO^2$ aus einem Molekül Anilin und einem Molekül Naphtochinon nur unter gleichzeitigem Austritt von zwei Atomen Wasserstoff statt finden kann und es scheint, dass der freiwerdende Wasserstoff auf einen Theil des Naphtochinons reducirend einwirkt.

A. W. Hofman fand, dass die Mutterlauge von der Einwirkung von Anilin auf Benzochinon viel Hydrochinon enthält.

Es wäre also anzunehmen, dass die Reaction mit Naphtochinon in nachstehender Weise verläuft

$$2\,C^{10}H^6O^2 + C^6H^7N = C^{10}H^6O^2NC^6H^5 + C^{10}H^6O^2$$

Naphtochinon. Anilin. Anilid. Hydronaphtochinon.

Bei der Darstellung des Anilides gab das Filtrat nach Ausfällung der alkoholischen Flüssigkeit, immer beim Stehen an der Luft, bedeutende Mengen des rothen Körpers. Denkt man sich, dass Naphtohydrochinon im Laufe der Reaction entsteht, so kann dieses nach der Oxydation mit dem vorhandenen überschüssigen Anilin reagiren. Ein in dieser Richtung vorgenommener Versuch zeigte, dass Hydronaphtochinon und Anilin unter denselben Bedingungen den rothen Körper liefern.

Es ist auffallend, dass Hydronaphtochinon mit Aminen in alkoholischer Lösung sämmtliche Verbindungen beinahe ebenso leicht liefert wie das Naphtochinon selbst. Die Entstehung von dunklen Nebenproducten findet bei Anwendung der erstgenannten Substanz nicht so leicht statt.

Aus Hydronaphtochinon $C^{10}H^8O^2$ und Anilin C^6H^7N kann der Körper $C^{16}H^{11}NO^2$ nur unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff entstehen, welche durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden müssen. In der That konnte auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Oxydation beobachtet werden, bei vorherigem Zusatz schwefliger Säure blieb dieselbe aus.

Es hat indessen bei der Einwirkung von Anilin auf Naphtochinon nicht gelingen wollen, das im Lauf der Reaction gebildete Naphtohydrochinon zu isoliren. Nur einmal wurden lange weisse Nadeln erhalten, welche in Alkohol sehr leicht löslich waren.

Weil das Naphtochinon sich nicht leicht reduciren lässt, so können möglicherweise Körper der Chinhydron-Classe entstehen.

Vielleicht gehören hierzu die schwarzen Verbindungen, welche gewöhnlich bei der Darstellung des Anilids in kleiner Quantität auftreten; dagegen ist die Bildung von gewöhnlichem Naphtochinhydron nicht beobachtet worden.

Die erwähnten Reductions-Producte entstehen indessen immer in so geringer Menge, dass man wohl nach einer anderen Erklärung suchen muss, als die, welche in der oben erwähnten Gleichung liegt. Möglicherweise wird durch Addition eines Moleküls Naphtochinon und eines Moleküls Anilin folgender Körper gebildet. $C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\ONC^6H^5H,\end{matrix}$ welcher dann durch Oxydation 2 Atome Wasserstoff verliert.

Für diese Auffassung sprechen einige Thatsachen. Der durch Wasser gefällte Niederschlag ist im ersten Augenblick nicht so roth wie später und scheint sich an der Luft rasch zu oxydiren. Wird ferner einer alkoholischen Lösung von

Naphtochinon-Anilid Schwefelammonium zugesetzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit und nach starkem Zusatze des Reagens krystallisirt beim Stehen ein weisser Körper aus, welcher nicht aus Nadeln besteht, wie das Naphtohydrochinon. Filtrirt man denselben rasch ab und wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, so nimmt der Körper allmählich eine röthliche Farbe an und geht nach einiger Zeit in die rothe Verbindung über.

Anilin in alkoholischer Lösung bleibt ohne Wirkung auf die Verbindung auch beim Erhitzen auf 200° C.

Mit Ammoniak und Alkohol auf 200° erhitzt, wird sie vollständig zersetzt. — Es entsteht dabei eine braune Lösung, welche eine gelbe Substanz enthält, die nicht näher untersucht wurde.

Verbindung mit P.- und O.-Toluidin.

Ortho- und Para-Toluidin verbinden sich in alkoholischer Lösung leicht mit Naphtochinon.

Die Para-Toluidin-Verbindung, welche der Anilin-Verbindung sehr ähnlich ist, wurde durch Erhitzen von 1 Mol. Naphtochinon mit etwas mehr wie 1 Mol. P.-Toluidin in Alkohol und Ausfällung mit Wasser erhalten. Sie wurde durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung weiter gereinigt und krystallisirte aus Alkohol in schön rothen Nadeln, die bei 200° schmelzen.

Das wässerige Filtrat setzte beim Stehen beträchtliche Mengen des Körpers aus, gerade wie bei der Darstellung der Anilin-Verbindung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schön violettrother Farbe auf.

·1456 grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoff-Strom verbrannt, lieferte ·0674 grm. H^2O und ·4146 grm. CO_2.

Berechnet für die Formel $C^{10}H^6O^2NC^6H^4(CH^3)$		Gefunden:
C	77.56	77.65
H	4.94	5.14

Die

Ortho-Toluidin-Verbindung

ist gelbroth und in Alkohol sehr leicht löslich. Ich habe sie im reinen Zustand nicht erhalten.

Verbindung mit Methylamin.

Die Methyl- und Aethylamin-Verbindungen von Naphtochinon lassen sich nicht ganz so leicht darstellen, wie die vorher besprochenen Derivate, weil bei ihrer Bereitung gewöhnlich schwärzliche Nebenproducte entstehen, deren Entfernung einen erheblichen Aufwand an Material und Zeit erheischt.

Wird eine 33 procentige wässerige Lösung von Methylamin nach und nach einer Solution von Naphtochinon in Alkohol zugefügt, so geht die Farbe der Flüssigkeit in rothbraun über. Nach einigen Minuten wird die unreine Verbindung auf Zusatz von Wasser und Essigsäure in Form eines rothbräunlichen Niederschlages abgeschieden.

Bei dem ersten Versuche liess man die Reaction sich in der Wärme vollziehen, dieses scheint aber nicht vortheilhaft zu sein.

Bei Ausführung des Versuches mit sehr kleinen Quantitäten im Reagensrohre bekommt man oft ein ganz rothes Product, welches ziemlich rein ist; arbeitet man hingegen mit grösseren Quantitäten (z. B. mit 5 grm.) so ist die gefällte Verbindung fast immer durch dunkel gefärbte Substanzen verunreinigt.

Bei einem Versuch wurden 5 grm. Naphtochinon in 50 grm. Alkohol gelöst und nach und nach 10 grm. Methylamin-Lösung (33 %) hinzugefügt. Die Mischung wurde 5—10 Minuten lang erwärmt, sodann mit Wasser und Essigsäure ausgefällt und filtrirt.

Der Niederschlag war braun und das wässerige Filtrat schien Hydrochinon zu enthalten, denn mit Methylamin erwärmt lieferte es eine zweite bedeutende Quantität der Methylamin-Verbindung.

Da vermuthet wurde, dass der braune Niederschlag auch Reductions-Producte von Naphtochinon enthielt, so wurde er in Alkohol gelöst, die erhaltene Solution von einem in Alkohol unlöslichen braunen Körper abfiltrirt, mit etwas Methylamin-Lösung und ein paar Tropfen Essigsäure erwärmt und nochmals mit Wasser ausgefällt. In Folge dieser Behandlung war die Farbe des Productes rein roth geworden. Dieselbe Procedur wurde ein zweitesmal vorgenommen.

Der in dieser Weise theilweise gereinigte Niederschlag wurde in Alkohol gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle lange Zeit gekocht und filtrirt. Der Körper krystallisirte dann in kleinen orangerothen Nadeln heraus.

Die sauren wässerigen Filtrate, welche durch Ausfällung der durch Erhitzen des Niederschlages mit Methylamin und Alkohol resultirten Flüssigkeit mit Wasser erhalten wurden, lieferten beim Abdampfen einen schwarzen, in Alkohol löslichen Körper, welcher in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, in einen hellorangerothen, durch Wasser fällbaren Körper verwandelt wurde.

Es ist möglich, dass dieser einer von Stenhouse[1]) entdeckten Classe von Verbindungen, nämlich den Di-Naphtochinhydronen angehört, welche durch Einwirkung von Säuren auf β-Naphtochinon entstehen.

---

1) Ann. 194. 202.

Die gewonnene Quantität der Substanz war indessen zu gering, um eine Entscheidung dieser Frage zu erlauben.

Weitere Versuche haben gelehrt, dass es bei Bereitung der Methylderivate zweckmässig ist statt des Methylamins selbst ein Methylaminsalz anzuwenden, weil dann die dunklen Nebenproducte in viel geringerer Menge entstehen.

Man löst das Naphtochinon in Alkohol, setzt Methylamin hinzu, welches mit Essigsäure genau neutralisirt ist, erwärmt, dampft bis beinahe zur Trockene ab, fällt mit Wasser aus und kocht den erhaltenen Niederschlag sogleich mit Thierkohle und Alkohol. Hydronaphtochinon reagirt ebenfalls sehr leicht mit Methylamin oder Methylamin-Salzen in alkoholischer Lösung; zuerst bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Folge von Oxydation eine dunkelbraune Schicht, welche Farbe sich rasch durch die ganze Flüssigkeit verbreitet.

Naphtochinon reagirt mit Methylamin beim Kochen damit in Gegenwart von viel freier Essigsäure oder Salzsäure sehr wenig, auf Zusatz von Wasser krystallisiren röthliche Nadeln aus, welche grossentheils aus unverändertem Naphtochinon bestehen. Die Methylamin-Verbindung krystallisirt in schön orangerothen glänzenden Nadeln, die bei 232° schmelzen und ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen

(I) ·2044 grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt ergaben ·5301 grm. CO^2.

(II) ·1514 grm. Substanz ergaben ·0687 grm. H^2O und ·3885 grm. CO^2.

	I. (Chromsaurem Blei)	II. (Chromsaurem Blei)	Berechnet für $C^{10}H^6O^2NCH^3$
C	69.98	70.72	70.59
H	5.03	Verunglückte	4.81
N	7.25	—	7.48
O	—	—	—

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas bestimmt. ·1705 grm. Substanz ergaben bei 750° Bar. und Temperatur 10.5° an feuchtem N 10.5 ccm. Mit alkoholischem Kali giebt der Körper eine purpurrothe Farbe, welche nach Verjagung des Alkohols wieder verschwindet, durch Oxydation an der Luft nimmt er wieder die ursprüngliche Farbe an. Bei höherer Temperatur wird der Körper durch schwefelige Säure in wässeriger Lösung reducirt, es resultiren weisse Nadeln, die sich an der Luft rasch oxydiren neben Schwefel und dunkelgefärbten Körpern.

Verbindung mit Aethylamin.

Die Aethylaminverbindung lässt sich leicht auf dieselbe Weise wie das Methylaminderivat darstellen.

Man löst das Naphtochinon in Alkohol, setzt dazu Aethylaminlösung, die zuvor mit Essigsäure neutralisirt worden ist und dampft bis auf ein kleines Volumen ein. Sodann wird etwas Wasser hinzugesetzt, filtrit, der Niederschlag in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht.

Beim Stehen oder nach dem Verjagen eines Theiles des Alkohols krystallisirt die Verbindung in schön glänzenden orangefarbigen Nadeln aus, die bei 139° — 140° schmelzen.

In heissem Alkohol und Benzol ist die Aethylaminverbindung leicht löslich, dagegen in Ligroïn sehr wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe mit gelbbrauner Farbe.

Der Körper lässt sich ebenfalls sehr schwer verbrennen; zwei im Sauerstoff-Strome ausgeführte Analysen ergaben viel zu wenig Kohlenstoff.

I. ·1916 grm. Substanz ergaben ·097 grm. H^2O und ·4715 grm. CO^2.

II. ·1974 grm. Substanz ergaben ·1014 grm. H^2O und ·4644 grm. CO^2.

III. ·1998 grm. Substanz ergaben ·1159 grm. H^2O und ·5265 grm. CO^2.

	Mit Cu O.			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C^{10}H^6O^2NC^2H^5$
C	67.12	64.1	71.96	71.64
H	5.55	5.7	6.44	5.47
N	—	—	7.3	6.96

Der Stickstoff wurde nach der Dumas'schen Methode bestimmt: ·286 grm. Substanz ergaben bei 749 mm. Bar. und 20° Temperatur an feuchtem N 18 ccm. Zur Darstellung der Aethylaminverbindung kann man auch Hydronaphtochinon anwenden. Oxydation auf der Oberfläche der Flüssigkeit wird beobachtet.

Einwirkung von Ammoniak auf Naphtochinon.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, eine Verbindung mit Ammoniak darzustellen. Wird zu Naphtochinon in alkoholischer Lösung Ammoniaklösung tropfenweise zugegeben, so färbt sich die Mischung sofort dunkelbraun und beim Stehen oder auf Zusatz von Wasser bekommt man einen amorphen blauen Körper.

Nimmt man Hydronaphtochinon statt des Naphtochinons, so wirkt das Ammoniak langsamer. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann ein rothbrauner Niederschlag, welcher aber keinen Stickstoff enthält; das Filtrat lässt beim Versetzen mit Essigsäure einen zweiten ausfallen, welcher ebenfalls keinen Stickstoff enthält.

Ammoniak scheint auf Naphtochinon in ähnlicher Weise einzuwirken, wie Kali und Natron und deren Carbonate. Bekanntlich wird Naphtochinon von letzteren beim Erwärmen mit brauner Farbe gelöst, auf Zusatz von Säuren fällt alsdann ein rother Niederschlag aus.

Dieser Körper ist noch nicht analysirt worden, ist aber zweifellos das Carminaphte von Laurent, welches in letzterer Zeit von A. Guyard[1]) beschrieben worden ist, der den Körper durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung und nachherige Neutralisation der Flüssigkeit mit Natrium-Carbonat erhalten hat.

Ich habe das Carminaphte nach dem Verfahren Guyard's bereitet. Beim ersten Versuche wurden 5 grm. Naphtalin mit 24 grm. Chromsäure oxydirt, nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit in der Kälte mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Auf Zusatz von Salzsäure gab das Filtrat kein Carminaphte, der Niederschlag enthielt auch nichts davon. Dagegen wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen eine bedeutende Menge Naphtochinon erhalten.

Bei einem zweiten Versuche wurde die heisse Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und filtrirt. Diesmal wurde das Carminaphte sowohl aus dem Niederschlag als aus dem Filtrat in ziemlich grosser Menge erhalten.

Versuche zeigen, was sich auch erwarten liess, dass das Carminaphte ein Product der Einwirkung von Alkalien auf Naphtochinon ist. Das Carminaphte lässt sich durch Auflösen in kohlensaurem Natrium ausfällen und mit Säure reinigen. Es ist in Benzol löslich und wird daraus durch Zusatz von Ligroïn in Gestalt eines dunkelrothen Pulvers abgeschieden.

Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtochinon.

Die seither erwähnten Versuche hatten gezeigt, dass Naphtochinon mit primären Monaminen Verbindungen der allgemeinen Formel $C^{10}H^6O^2NR^1$ liefert, es wurde nunmehr ein secundäres

1) Bull. Soc. Chim. XXXI, 64.

Amin, das Dimethylamin angewandt, welches nothwendigerweise etwas anders reagiren musste; es war die Bildung von Körpern der folgenden Structurformel zu erwarten:

$$C^{10}H^{8}\begin{matrix}-O-N(CH_3)^2\\-O-N(CH_3)^2\end{matrix} \text{ resp. } C^{10}H^{6}\begin{matrix}-O-N(CH_3)^2\\-O-H\end{matrix}$$

Lässt man Dimethylaminlösung auf Naphtochinon oder Hydronaphtochinon in alkoholischer Lösung einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth und auf Zusatz von Wasser scheiden sich geringe Mengen einer braunen Substanz aus. Nach Filtrirung giebt die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft rothe Nadeln, die bei etwa 115° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann der Körper gereinigt werden.

Zur Darstellung der Substanz verfährt man am besten in folgender Weise. Naphtochinon wird in Alkohol gelöst und ein Ueberschuss von Dimethylaminlösung, mit Essigsäure neutralisirt, zugefügt. Nach längerem Stehen an der Luft wird das Ganze mit Wasser mehrmals ausgekocht und die erhaltenen Krystalle nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Dimethylaminverbindung bildet schöne rothe Nadeln, die bei 118° schmelzen.

Verbrennungen.

I. ·2188 grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt ergaben ·1116 grm. H^2O und ·574 grm. CO_2.

II. ·2216 grm. Substanz ergaben ·1137 grm. H^2O und ·585 grm. CO_2.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

·219 grm. Substanz ergaben bei 750 mm. Bar. und 8° Temperatur an feuchtem Stickstoff 14 ccm.

	I.	II.	Berechnet für $C^{10}H^{5}(N(CH^3)^2)O^2$
C	71.52	71.99	71.64
H	5.66	5.67	5.47
N	—	7.6	6.96

Es scheint, dass obige Formel, in welcher der Stickstoffrest an Kohlenstoff gebunden ist, die richtige ist.

Die Dimethylaminverbindung lässt sich leicht mit Zinn und Salzsäure reduciren. Schüttelt man die farblose Flüssigkeit mit Aether aus, so bleibt nach Abdampfung des Aethers ein Rückstand, welcher mit Eisenchlorid behandelt wieder die rothe Verbindung liefert.

Einwirkung von Diphenylamin in Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Sehr interessant ist das Verhalten von Diphenylamin zu Naphtochinon. Es entsteht eine Verbindung nur in Gegenwart von HCl oder anderen Reagentien, wie z. B. Schwefelsäure und Chlorzink.

Wird Naphtochinon in alkoholischer Lösung mit Diphenylamin erhitzt, so erfolgt keine Einwirkung, ebensowenig ist dies der Fall, wenn die beiden Körper zusammen geschmolzen werden.

Bei einem Versuch wurde der alkoholischen Lösung der beiden Körper Salzsäure hinzugefügt, um das überschüssige Diphenylamin abzuscheiden und die Mischung erhitzt. Es trat sofort eine tief violette Farbe der Flüssigkeit auf, sodass diese undurchsichtig wurde, und durch Zufügen von Wasser schied sich ein blauschwarzes Oel aus, welches nach und nach consistenter wurde. Das Oel wurde nach einigem Erwärmen mit kohlensaurem Natrium mit kochendem Benzol ausgezogen; beim Filtriren blieb eine geringe Menge eines blauen amorphen Körpers zurück. Die Benzollösung wurde sodann mit Ligroïn ausgefällt. Durch sehr häufig wiederholtes Umkrystalliren aus Alkohol wurde der Körper in schön violettschwarzen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 164° schmelzen.

Die Substanz enthielt kein Chlor. Eine Anzahl von Versuchen zeigte, dass die Ausfällung des Körpers aus der Benzol-

lösung mit Ligroïn zur Reinigung desselben nöthig ist. Wird das Rohproduct in Alkohol gelöst, darauf vorsichtig starke Salzsäure hinzugesetzt, bis der Körper sich auszuscheiden anfängt und das Ganze gut durchgeschüttelt, so wird derselbe in festem Zustande erhalten. Selbst nach wiederholter Ausfällung aus Alkohol mit Salzsäure in der angegebenen Weise ist es oft vorgekommen, dass der in Alkohol gelöste Niederschlag sich wieder als harzige Substanz ausschied und sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol nicht reinigen liess.

Schliesslich erwies sich folgende Methode als zweckmässig. Naphtochinon und Diphenylamin werden im Verhältniss von 1 Mol. Chinon zu etwas mehr wie 1 Mol. Diphenylamin in Alkohol unter Erwärmen gelöst, starke Salzsäure (etwa 10 cc. für 5 grm. Chinon) hinzugesetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwa 20 Minuten lang erhitzt. Sodann wird mit Wasser gefällt und die Substanz gesammelt. Beim Stehen setzt das Filtrat noch beträchtliche Mengen derselben ab.

Der erhaltene halbflüssige Körper wird in Alkohol gelöst, vom zurückbleibenden blauen Körper durch Filtration getrennt und aus der heiss gemachten Lösung mit Salzsäure ausgefällt wobei Trennung von überschüssigem Diphenylamin erfolgt und der Körper in festem Zustand erhalten wird.

Nach dem Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wird die Substanz wiederholt in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, bis dieselbe gut krystallinisch aussieht. Schliesslich wird sie nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Aus einer Mischung von heissem Alkohol mit etwas Essigsäure wird sie durch Zusatz von Wasser ebenfalls gut krystallisirt erhalten. Zur Darstellung scheint die Anwendung von Alkohol nicht erforderlich zu sein; wird nämlich das Chinon mit Diphenylamin und Salzsäure ohne Alkoholzusatz erhitzt, so bekommt man dasselbe schwarze Oel.

Die Nadeln vom Schmelzpunkt 164° ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome folgende Zahlen:

Verbrennungen:

I. ·206 grm. Substanz ergaben ·1046 grm. H^2O und ·5955 grm. CO_2.
II. ·1768 grm. Substanz ergaben ·0825 grm. H^2O und ·5293 grm. CO_2.
III. ·2044 grm. Substanz ergaben ·093 grm. H^2O und ·6016 grm. CO^2.
IV. ·1595 grm. Substanz ergaben ·0735 grm. H^2O und ·4730 grm. CO^2.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

·2608 grm. Substanz ergaben bei 745 mm. Bar. und 18° Temperatur an feuchtem N 10.5 ccm.

	I.	II.	(Cu O) III.	IV.
C	78.83	81.64	80.269	80.877
H	5.63	5.18	5.053	5.11
N	—	—	—	4.55

Berechnet für $C^{22}H^{15}O^2N = C^{10}H^5\left(N(C^6H^5)^2\right)O^2$

(1) C 81.23
H 4.61
N 4.30

Berechnet für $C^{10}H^6 < \begin{matrix} O-N(C^6H^5)^2 \\ OH \end{matrix}$

(2) C 80.74
H 5.19
N 4.28

Berechnet für $C^{45}H^{32}N^{2}O^{4} = \left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{6} \begin{array}{l} -O-N(C^{6}H^{5})^{2} \\ -O \\ \quad | \\ -O \end{array} \\ C^{10}H^{6} \begin{array}{l} -O \\ -O-N(C^{6}H^{5})^{2} \end{array} \end{array} \right.$

	C	80.98
(3)	H	4.91
	N	4.29

Diese Zahlen lassen vielleicht nicht mit völliger Sicherheit eine Formel ableiten, doch verlangt die zweite Formel zuviel Wasserstoff, als dass sie die richtige sein könnte.

Die Formeln, welche mehrere Stickstoffreste voraussetzen, sind auszuschliessen. Die Formel $C^{10}H^{6}O^{2}\left(N(C^{6}H^{5})^{2}\right)^{2}$ verlangt z. B.

		Gefunden (Mittel II, III, IV)
C	82.59	80.92
H	5.26	5.11
N	5.66	4.55

Die Frage, welche von den Formeln I und III die richtige ist, ist durch das Studium des Verhaltens und der Bildungsweise der Verbindung zu entscheiden.

Es schien zuerst möglich, dass die Salzsäure bei der Bildung folgende Rolle spielte. Erst konnte ein Chlorderivat des Chinons sich bilden, welches dann mit dem Diphenylamin weiter reagirte unter Bildung einer Verbindung, in welcher die Stickstoffreste an Kohlenstoff gebunden sind.

Die Ergebnisse weiterer Versuche stimmen indessen mit dieser Erklärung nicht überein. Wird zum Beispiel Naphtochinon in alkoholischer Lösung mit Salzsäure einige Minuten lang erhitzt und dann das Diphenylamin zugesetzt, so entsteht keine Spur der violetten Verbindung.

Ferner reagiren in Gegenwart von ziemlich viel Schwefelsäure und in heisser alkoholischer Lösung Naphtochinon und Diphenylamin unter Bildung des violetten Körpers aufeinander.

Bromwasserstoff wirkt wie Chlorwasserstoff. Es wäre auch denkbar, dass eine Condensation stattgefunden habe; wenn dies richtig wäre, so könnte man erwarten, dass in Gegenwart von Chlorzink die Reaction in derselben Weise verlaufen werde.

Ein dahin zielender Versuch zeigte, dass auf diese Weise etwas von dem violetten Körper entsteht, zu gleicher Zeit aber eine grosse Quantität einer in Alkohol unlöslichen Substanz.

Endlich war es auch denkbar, dass das Chinon auf das Diphenylamin nur oxydirend eingewirkt hätte. Wäre dies richtig, so müsste Benzochinon dieselbe Verbindung geben wie das Naphtochinon.

Es wurde daher ein Versuch mit gewöhnlichem Chinon angestellt, welchen ich an einer andern Stelle noch beschreiben werde.

Derselbe ergab, dass die Verbindung aus Benzochinon nicht identisch ist mit der aus Naphtochinon und dass sie ganz andere Eigenschaften besitzt. Die Frage nach der Bildungsweise dieser Verbindung ist somit noch nicht entschieden.

Hydronaphtochinon bildet beim Stehen an der Luft in Gegenwart von Diphenylamin und Salzsäure mit oder ohne Anwesenheit von Alkohol langsam die violette Verbindung. Wird Eisenchlorid zugesetzt, so entsteht die Verbindung sogleich.

Acetyl-Verbindung.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 120° löst sich der Körper zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche, mit kohlensaurem Natrium erwärmt, einen gelblichen krystallinischen Körper liefert. Dieser lässt sich durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung reinigen. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt derselbe alsdann in kleinen gelben Krystallen, die bei 172—173° schmelzen.

·1129 grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt ergaben ·056 grm. H^2O und ·320 grm. CO^2.

		Berechnet für Monacetyl-Derivat $C^{24}H^{19}NO^3$ $C^{10}H^6ON(C^6H^5)^2$ OC_2H_3O
C	77.30	78.05
H	5.50	5.15

Dass die Substanz ein Di-Acetylderivat sei, ist weniger wahrscheinlich; ein solches würde (für $C^{26}H^{20}O^4N$) 76.09 pCt. Kohlenstoff und 4.9 Wasserstoff verlangen.

Dass das Essigsäure-Anhydrid lediglich durch Wasserentziehung gewirkt habe, ist auch wenig wahrscheinlich, weil die ursprüngliche Verbindung 80 pCt. Kohlenstoff enthält und ein Anhydrid noch mehr davon enthalten müsste.

Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diphenylamin-Verbindung.

Bei eintägigem Erhitzen mit starker alkoholischer Lösung von schwefliger Säure auf 150° wird die Diphenylamin-Verbindung reducirt. Wasser fällt dann eine braune Masse, welche, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zusammengebracht, beim Stehen wieder den blauen Körper liefert.

Unter denselben Bedingungen wurde beim Erhitzen mit wässeriger Lösung von schwefeliger Säure eine schwarze harzige Substanz erhalten, welche noch sehr viel von der unveränderten Verbindung enthielt.

Schwefelammonium reducirt den violetten Körper in alkoholischer Lösung äusserst leicht, auch in der Kälte. Die Lösung wird sofort farblos oder gelblich und auf Zusatz von

Wasser fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher ein einheitliches Reductionsproduct zu sein scheint. Beim Stehen an der Luft wird derselbe sehr rasch wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt.

Einwirkung von Diphenylamin auf Chinon in Gegenwart von Salzsäure.

Aus schon erwähntem Grunde schien es wichtig zu beweisen, dass Benzochinon mit Diphenylamin und Salzsäure erhitzt eine andere Verbindung liefert als das Naphtochinon.

Reines Benzochinon wurde mit einem Molekül Diphenylamin in Alkohol gelöst, der Mischung Salzsäure zugesetzt und einige Minuten lang erhitzt, wobei diese eine tiefblaue Farbe annahm. Der Kolben wurde nunmehr zugestopft, nach zwölfstündigem Stehen war die blaue Lösung braun geworden.

Durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid stellte sich die blaue Farbe wieder ein. Das Product wurde alsdann mit Wasser ausgefällt und filtrirt. Das Filtrat mit Aether geschüttelt lieferte Hydrochinon.

Der halbflüssige blaue Körper wurde in Alkohol gelöst und durch Salzsäure aus der heissen Lösung niedergeschlagen. Weil aber hierbei ein farbloses Salz entstand, so wurde das Ganze mit Wasser ausgefällt und mit kohlensaurem Natrium erwärmt.

Der Rückstand wurde mit kochendem Benzol extrahirt, wobei ein dunkelblauer in Alkohol grösstentheils löslicher Körper zurückblieb.

Aus der Benzollösung wurde durch Ligroïn eine noch harzige dunkelblaue Substanz ausgefällt. Versuche diesen Körper durch oft wiederholte Ausfällung mit Ligroïn zu reinigen, haben nicht gelingen wollen.

Die Farbe dieser Substanz lässt sich nicht mit derjenigen der Naphtochinonverbindung verwechseln, dieselbe ist viel mehr blau wie violett.

Durch Schwefelammonium wird auch diese Verbindung sehr leicht reducirt.

Hydrochinon giebt ebenfalls mit Diphenylamin in Gegenwart von Salzsäure den blauen Körper.

Tertiäre Amine.

Wie sich erwarten liess, scheinen tertiäre Monamine ohne Wirkung auf Naphtochinon zu bleiben, auch in Gegenwart von Salzsäure.

Es wurden Versuche mit Dimethylamin und Trimethylamin angestellt, dieselben blieben aber ohne Erfolg.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass Naphtochinon sich mit primären und secundären Aminen immer im Verhältniss von einem Molekül Amin zu einem Molekül Naphtochinon verbindet. Bei der Reaction mit primären Monaminen und auch mit Dimethylamin treten für je ein Molekül Naphtochinon zwei Atome Wasserstoff aus. Die Reaction mit Diphenylamin in Gegenwart von Salzsäure scheint etwas anders zu verlaufen, wahrscheinlich unter Austritt von nur einem Atom Wasserstoff.

Zur sicheren Beantwortung der Frage, ob den erwähnten Derivaten der primären Amine die Structurformel

$$C^{10}H^6\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}NR^1 \text{ oder } C^{10}H^5(NR^1H)O^2$$

zukomme, sind weitere Untersuchungen erforderlich, deren Anstellung ich anderen überlassen muss. Anfangs hielt ich die erste Formel für die richtige wegen der leichten Abspaltung

von Anilin durch Chlorwasserstoff und weil kein Acetylderivat erhalten wurde. Die Analysen des Dimethylaminderivats zeigten aber, dass in demselben der Stickstoffrest an Kohlenstoff gebunden sein muss, und es erschien wahrscheinlich, dass die entsprechenden Verbindungen mit primären Aminen ähnlich aufgefasst werden müssen. Für diese Ansicht spricht die grosse Beständigkeit jener Körper, und die Thatsache, dass bei der Zersetzung derselben mit Chlorwasserstoff ein Auftreten von Naphtochinon oder Hydronaphtochinon nicht beobachtet wurde.

Die Fähigkeit der Diphenylaminverbindung, ein Acetylderivat zu liefern, steht mit der erwähnten Ansicht über die Structur der secundären Aminverbindungen indessen nicht im Einklang.

Ber. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.

J. pr. Chem. = Kolbe's Journal für praktische Chemie.